

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-261756

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
C08J 5/00
C08K 7/00
// C08L101/16

(21)Application number : 2002-062008

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 07.03.2002

(72)Inventor : YAMADA KAZUNOBU
UEDA KAZUE
YOSHIMURA KAZUKO
KOGAMI AKINOBU
OKAMOTO MASAMI

(54) BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED HEAT RESISTANCE AND MOLDED ARTICLE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable resin composition excellent in heat resistance and mechanical characteristics.

SOLUTION: This biodegradable resin composition is characterized by consisting of 100 pts.mass biodegradable polyester-based resin containing ≥ 50 pts.mass polylactic acid having $\geq 160^{\circ}$ C melting point or ≥ 2 mass % D-form content and 1-20 pts.mass layered silicate having a primary to tertiary amine salt, a quaternary ammonium salt or a phosphonium salt between the layers, and having $\geq 90^{\circ}$ C thermal deflection temperature under a load of 0.98 MPa.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-261756
(P2003-261756A)

(43)公開日 平成15年9月19日(2003.9.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/00		C 0 8 K 7/00	4 J 2 0 0
// C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/16	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-62008(P2002-62008)

(22)出願日 平成14年3月7日(2002.3.7)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 山田 和信

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 上田 一恵

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 吉村 和子

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性の改善された生分解性樹脂組成物及び成形体

(57)【要約】

【課題】 耐熱性および機械的特性に優れた生分解性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 融点が160℃以上またはD体含有量が2質量%以下のポリ乳酸を50質量部以上含有する生分解性ポリエステル系樹脂100質量部と、層間に1級ないし3級アミン塩、4級アンモニウム塩、またはホスホニウム塩を有する層状珪酸塩1~20質量部とからなり、荷重0.98MPaにおける熱変形温度が90℃以上であることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点が160℃以上またはD体含有量が2質量%以下のポリ乳酸を50質量部以上含有する生分解性ポリエステル系樹脂100質量部と、層間に1級ないし3級アミン塩、4級アンモニウム塩、またはホスホニウム塩を有する層状珪酸塩1～20質量部とからなり、荷重0.98MPaにおける熱変形温度が90℃以上であることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

【請求項2】 1級ないし3級アミン塩、4級アンモニウム塩、またはホスホニウム塩が、水酸基を含有することを特徴とする請求項1記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項3】 エポキシ、イソシアネート、酸無水物、及びアルコキシシランよりなる群から選ばれた官能基を少なくとも1単位以上含有する反応性化合物を、生分解性ポリエステル系樹脂100質量部に対して0.01～2質量部含有することを特徴とする請求項1または2記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項4】 アミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物、またはω末端アミノカルボン酸を、生分解性ポリエステル系樹脂100質量部に対してアミド基に換算して0.01～2質量部含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物を、押出成形、真空及び／または圧空成形、射出成形、ブロー成形、並びに発泡成形のいずれかの方法によって成形してなる生分解性樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリ乳酸を主体とする生分解性ポリエステル系樹脂と層状珪酸塩とからなり、耐熱性及び機械的特性に優れた生分解性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境保全の見地からポリ乳酸をはじめとする生分解性樹脂が注目されている。特に食品包装分野や農業資材分野ではその有用性が高まっている。生分解性樹脂の中でもポリ乳酸は最も耐熱性が高い樹脂の1つであり、かつ再生可能な植物資源から製造でき、大量生産も可能なためコストも安く、最も有用性が高い。しかしながら、既存のポリプロピレンやポリエチレンテレフタレート等の非生分解性の汎用樹脂に比べると、ポリ乳酸は硬くて脆いこと及び耐熱性が劣るという欠点を有しており、用途が限定されてきた。特に耐熱性の改善については、それにより様々な用途展開が可能なおことから産業界からも強く要望されてきた。

【0003】 樹脂の耐熱性を改善する方法として、従来タルク、マイカ、ガラス繊維等の無機充填剤の添加が行われているが、無機充填剤は多量に添加しないと効果が発現しにくく、樹脂自身の透明性がそこなわれるばかりでなく、比重増加につながるという問題があった。これ

に対してモンモリロナイトや合成フッ素雲母等の膨潤性層状珪酸塩を樹脂中にナノレベルで分散させると、少量の添加で物性が飛躍的に高まることが知られており、ポリアミド樹脂や芳香族ポリエステル系樹脂に適用されてきた。しかしながら生分解性を有する脂肪族ポリエステル樹脂やポリ乳酸については、近年までこの手法の有用性は検討されていなかった。

【0004】 すなわち、特開2000-17157号公報には、脂肪族ポリエステルと有機化された層状珪酸塩からなる組成物、およびこれらより得られるフィルムに関する技術が開示されているが、ポリ乳酸樹脂については実際には全く検討されていない。また、特開2001-89646号公報には、生分解性樹脂と有機化された層状珪酸塩からなる組成物が開示されているが、実際には160℃でも成形可能な低融点タイプのポリ乳酸を使用しているのみであり、得られる樹脂組成物の耐熱性は低いものであった。本出願人らは先に特願2001-172804、特願2001-270434、特願2001-278096号において、ポリ乳酸を主体とする生分解性樹脂／層状珪酸塩複合体に関する発明を出願したが、この場合も耐熱性は必ずしも十分ではなかった。耐熱性は熱変形温度で評価することができるが、樹脂／層状珪酸塩の相互作用が弱いと変形が起こりやすく、ポリアミド系樹脂と比較して極性の低いポリエステル系樹脂ではこの傾向は強かった。

【0005】 ポリエステル樹脂と無機充填剤の接着性を高め界面剥離強度を高める方法として、シランカップリング剤の添加が有効であることが従来知られており（特開昭51-24653号、特開昭51-24654号公報）、樹脂の機械的物性向上のために用いられてきた。また特公平7-23211号公報にはシラン処理ペントナイトに関する技術も開示されている。しかしながらこれらの系ではナノオーダーレベルでの分散ができないため、多量に添加しても物性の向上が不十分であった。

【0006】 これに対してナノオーダーレベルでの分散が可能な膨潤性の層状珪酸塩と樹脂との相互作用を高める方法として、特開平3-62846号公報には相溶化剤を用いる方法、特開平8-333114号公報には極性基含有ゲスト分子を用いる方法、特開平10-259017号公報には官能基含有表面処理剤を用いる方法が、また特開平11-181309号公報には官能基含有ポリマー及び架橋剤を用いる方法がそれぞれ開示されている。しかしながら、生分解性ポリエステル系樹脂については、このような官能基含有化合物を添加して樹脂／層状珪酸塩界面の接着性を高める試みはこれまでなされていなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、耐熱性及び機械的特性に優れた生分解性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のポリ乳酸を主体とした生分解性ポリエステル系樹脂と層状珪酸塩の複合化によって、荷重 0.98MPa での熱変形温度が顕著に向上することを見いだした。また層状珪酸塩及び樹脂、さらにはアンモニウム塩中に含有される水酸基の反応性を利用することで樹脂／層状珪酸塩の界面相互作用を強化し、耐熱性及び機械的特性をさらに改善できることを見だし、本発明に到達した。

【0009】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

(1) 融点が 160℃以上または D 体含有量が 2 質量%以下のポリ乳酸を 50 質量部以上含有する生分解性ポリエステル系樹脂 100 質量部と、層間に 1 級ないし 3 級アミン塩、4 級アンモニウム塩、またはホスホニウム塩を有する層状珪酸塩 1～20 質量部とからなり、荷重 0.98MPa における熱変形温度が 90℃以上であることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

(2) 1 級ないし 3 級アミン塩、4 級アンモニウム塩、またはホスホニウム塩が、水酸基を含有することを特徴とする (1) 記載の生分解性樹脂組成物。

(3) エポキシ、イソシアネート、酸無水物、及びアルコキシシランよりなる群から選ばれた官能基を少なくとも 1 単位以上含有する反応性化合物を、生分解性ポリエステル系樹脂 100 質量部に対して 0.01～2 質量部含有することを特徴とする (1) または (2) 記載の生分解性樹脂組成物。

(4) アミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物、または ω 末端アミノカルボン酸を、生分解性ポリエステル系樹脂 100 質量部に対してアミド基に換算して 0.01～2 質量部含有することを特徴とする (1)～(3) のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

(5) 上記 (1)～(4) のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物を、押出成形、真空及び／または圧空成形、射出成形、ブロー成形、並びに発泡成形のいずれかの方法によって成形してなる生分解性樹脂成形体。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の生分解性樹脂組成物を構成する生分解性ポリエステル系樹脂としては、融点が 160℃以上または D 体含有量が 2%以下のポリ乳酸を 50 質量部以上含有している必要がある。このポリ乳酸の含有量は、好ましくは 80 質量部以上、さらに好ましくは 90 質量部以上である。融点が 160℃以上または D 体含有量が 2%以下のポリ乳酸含有量が 50 質量部未満では、得られる生分解性樹脂組成物の耐熱性及び機械的特性が劣る。

【0011】本発明において、生分解性ポリエステル系樹脂の 190℃、荷重 21.2N におけるメルトフローレート (MFR) は 0.1～50g/10 分であること

が好ましく、より好ましくは 0.2～20g/10 分、さらに好ましくは 0.5～10g/10 分である。MFR が 50g/10 分を超える場合は、熔融粘度が低すぎて成形体の機械的特性や耐熱性が劣る。MFR が 0.1g/10 分未満の場合は成形加工時の負荷が高くなりすぎ操作性が低下する場合がある。

【0012】ここで用いられる生分解性ポリエステル系樹脂は通常公知の熔融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。また生分解性ポリエステル系樹脂のメルトフローレートを所定の範囲に調節する方法として、メルトフローレートが大きすぎる場合は、少量の鎖長延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、ビスオキサゾリン化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を用いて樹脂の分子量を増大させる方法が挙げられる。逆に、メルトフローレートが小さすぎる場合はメルトフローレートの大きな生分解性ポリエステル系樹脂や低分子量化合物と混合する方法が挙げられる。

【0013】本発明に用いる生分解性ポリエステル系樹脂には、ポリ乳酸の耐熱性及び機械的特性を大幅に損ねることのない範囲で、必要に応じてその他の生分解性樹脂成分を共重合ないしは混合することもできる。その他の生分解性樹脂としては、ポリ(エチレンサクシネート)、ポリ(ブチレンサクシネート)、ポリ(ブチレンサクシネート- ϵ -caprolactone)等に代表されるジオールとジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル、ポリ(グリコール酸)、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)、ポリ(3-ヒドロキシカプロン酸)等のポリヒドロキシカルボン酸、ポリ(ϵ -caprolactone)やポリ(δ -valerolactone)に代表されるポリ(ω -ヒドロキシアルカン酸)、さらに芳香族成分を含んでも生分解性を示すポリ(ブチレンサクシネート- ϵ -caprolactone)やポリ(ブチレンサクシネート- ϵ -caprolactone)の他、ポリエステルアミド、ポリエステルカーボネート、ポリケトン、澱粉等の多糖類等が挙げられる。

【0014】本発明で用いられる層状珪酸塩としては、膨潤性層状粘土鉱物であり、具体的には、スメクタイト、パーミキュライト、および膨潤性フッ素雲母等が挙げられる。スメクタイトの例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイトが挙げられる。膨潤性フッ素雲母の例としては、Na 型フッ素四ケイ素雲母、Na 型テニオライト、Li 型テニオライト等が挙げられ、また上記の他に、カネマイト、マカタイト、マガディアイト、ケニアイト等のアルミニウムやマグネシウムを含まない層状珪酸塩を使用することもできる。天然品以外に合成品でもよく、合成方法としては、熔融法、インターカレーション法、水熱法等が挙げられるが、いずれの方法であってもよい。

【0015】層状珪酸塩の配合量は生分解性ポリエステ

ル系樹脂100質量部に対して1~20質量部、好ましくは2~10質量部である。1質量部未満では本発明の目的とする、耐熱性や機械的特性等の改良効果が小さく、20質量部を超える場合には樹脂中への微分散が困難となり、韌性が大きく低下するので好ましくない。

【0016】本発明において層状珪酸塩は、層間に有機カチオンを含有していることが必要である。層状珪酸塩が有機カチオンを含有しない場合、層間への生分解性ポリエステル樹脂の挿入あるいは層間剥離が困難となり、目的とする耐熱性や機械的強度が得られない。有機カチオンとしては、1級ないし3級アミン塩、4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。有機カチオンを構成するアルキル基の炭素数の合計は8以上であることが好ましく、さらに少なくとも1つのアルキル基の炭素数が8以上であることが好ましい。炭素数の合計が8未満では、生分解性樹脂組成物との相溶性が低く、良好な分散性が得られにくい。有機カチオンの具体例としては、1級アミン塩では、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン等の塩が挙げられる。2級アミン塩としては、ジオクチルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジオクタデシルアミン等の塩が挙げられる。3級アミン塩としては、トリオクチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジドデシルモノメチルアミン等の塩が挙げられる。4級アンモニウムイオンとしては、テトラブチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウム、ジオクタデシルジメチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルオクタデシルメチルアンモニウム、ビス（ポリエチレングリコール）ドデシルメチルアンモニウム、メチルジエチル（ポリプロピレングリコール）アンモニウム、ジパーム油脂脂肪酸アルキルジメチルアンモニウム、ジパーム油脂脂肪酸アルキルヒドロキシエチルメチルアンモニウム、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウム等が挙げられる。さらに、ホスホニウムイオンとしては、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、ヘキサデシルトリブチルホスホニウム、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウム等が挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよいが2種以上を組み合わせ使用してもよい。なお有機カチオンとしては、牛脂、豚脂等の動物性油脂、パーム油、ヤシ油等の植物性油脂等の天然油脂脂肪酸由来のアルキル基を導入した有機カチオンを好適に用いることができる。

【0017】上記有機カチオンのうち、ジヒドロキシエチルオクタデシルメチルアンモニウム、ビス（ポリエチレングリコール）ドデシルメチルアンモニウム、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウム等の水酸基を含有する有機カチオンは樹脂との相互作用を強化する意味で特に好適に用いられる。

【0018】層状珪酸塩の層間に上記有機カチオンを含有させる方法としては、まず層状珪酸塩を水または極性有機溶媒中に分散させ、ここへ上記有機カチオンを塩の形で添加して攪拌混合することにより、層状珪酸塩の無機イオンを有機カチオンとイオン交換させた後、濾別・洗浄・乾燥する方法が挙げられる。

【0019】本発明の生分解性ポリエステル系樹脂組成物は、荷重0.98MPaにおける熱変形温度が90℃以上であることが必要であり、100℃以上であることがより好ましく、110℃以上であることがさらに好ましい。熱変形温度が90℃未満では耐熱性が低く、例えば食品容器として用いた場合に電子レンジ等での使用がきわめて限定されるために好ましくない。

【0020】なお熱変形温度の測定においては荷重が非常に重要な意味を持っている。JIS規格K-7207で規定される荷重たわみ温度（熱変形温度）の評価においては、荷重として0.45MPaと1.81MPaの2つが用いられている。先に本発明者らは特願2001-270434号において、荷重0.45MPaでの熱変形温度が100℃以上の、ポリ乳酸に代表される生分解性ポリエステル系樹脂組成物に関する技術を開示したが、荷重0.45MPaでの熱変形温度はほとんど樹脂の熔融開始温度に影響され、耐熱性が低いとされるポリ乳酸単独でも比較的高い熱変形温度を示し、実用的な指標とは言えなかった。他方、荷重1.81MPaで測定したポリ乳酸の熱変形温度はガラス転移温度の影響を受け、実的に問題のない場合でも低い値をとる場合があるため、指標としては必ずしも妥当でないことが判明した。本発明者らは中間の荷重0.98MPaで測定した熱変形温度が実用的な指標となりうることを見だし、生分解性ポリエステル系樹脂と層状珪酸塩との複合化、とくに官能基を含有させた場合の複合化により、該熱変形温度が顕著に向上することを見いだした。

【0021】本発明の生分解性樹脂組成物は、エポキシ、イソシアネート、酸無水物、及びアルコキシシランよりなる群から選ばれた官能基を少なくとも1単位以上含有する反応性化合物を、生分解性ポリエステル系樹脂100質量部に対して0.01~2質量部含有することが好ましい。反応性化合物を含有すると生分解性ポリエステル系樹脂と層状珪酸塩との相互作用が強化され、生分解性ポリエステル系樹脂の耐熱性が向上する。すなわち、樹脂末端に存在する水酸基またはカルボキシル基と、層状珪酸塩自身の表面または有機カチオンに存在する水酸基とが、反応性化合物により共有結合で結びつけられ、生分解性ポリエステル系樹脂/層状珪酸塩複合体の物性が向上する。なお、反応性化合物中にこれらの官能基は少なくとも1単位以上必要であり、2単位以上含有することがより好ましい。

【0022】上記反応性化合物のうち、エポキシ基を含有する化合物としては、グリシジルメタクリレート、

チルメタクリレート共重合体、グリシジルメタクリレートスチレン共重合体、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ヤシ脂肪酸グリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等の各種グリシジルエーテル及び各種グリシジルエステル等が挙げられる。

【0023】またイソシアネート基を含有する化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0024】酸無水物を含有する化合物としては、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、エチレン-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0025】アルコキシシランを含有する化合物としては、各種のアルキルトリアルコキシシランが用いられる。アルコキシ基としてはメトキシ基やエトキシ基が好適に用いられ、アルキル基としてはグリシジル基やイソシアネート基で置換されているものが好適に用いられる。具体的には、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、及びこれらが脱水縮合したオリゴマー等が挙げられる。

【0026】上述の反応性化合物を生分解性樹脂組成物に含有させる方法としては、予め樹脂と混合して反応させる方法、予め層状珪酸塩と湿式または乾式で混合して反応させる方法、あるいは樹脂及び層状珪酸塩と同時に混合して反応させる方法のいずれの方法を用いてもよい。またアルコキシシランを溶融混練時に添加する場合には、反応によって生成するアルコールをベント口より減圧下で除去することが好ましい。

【0027】生分解性樹脂組成物におけるこれらの反応性化合物の含有量としては、生分解性ポリエステル系樹脂100質量部に対して0.01~2質量部であることが必要であり、より好ましくは0.05~1質量部であり、さらに好ましくは0.1~0.5質量部である。含有量が0.01質量部未満では物性の改善効果が小さく、含有量が2質量部を超えると生分解性が損なわれたり、場合によっては架橋反応が進行しすぎて成形加工困難になるため好ましくない。

【0028】本発明の生分解性樹脂組成物は、樹脂/層状珪酸塩の相互作用を高めるために、アミド基を含有することが好ましい。アミド基を導入する方法としては、ポリ乳酸と相溶性のあるアミド基含有化合物を添加する方法、オキサゾリン基含有化合物または ω 末端アミノカルボン酸を添加して、生分解性ポリエステル系樹脂との反応によりアミド基を形成させる方法等がある。アミド

基含有化合物としては、 ϵ -カプロラクタム及びその環状または直鎖状オリゴマー、L-乳酸/ ϵ -カプロラクタム共重合体、脂肪族ジオール/脂肪族ジカルボン酸/ ϵ -カプロラクタム共重合体、 ϵ -カプロラクトン/ ϵ -カプロラクタム共重合体等の生分解性ポリエステルアミド、生分解性ポリエステル系樹脂の分子末端または分子鎖の一部に少なくとも1単位のアミド基を含有する化合物等が挙げられる。またオキサゾリン基含有化合物としては、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-オキサゾリン等のモノオキサゾリン、また2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-シクロヘキシレンビス(2-オキサゾリン)等のビスオキサゾリン、さらにはオキサゾリン基含有ポリスチレン等の多官能オキサゾリン化合物を例示することができるが、特にビスオキサゾリンや多官能オキサゾリン化合物が好適に用いられる。さらに ω 末端アミノカルボン酸としては、アミノカプロン酸、アミノドデカン酸等が挙げられる。

【0029】上記アミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物、または ω 末端アミノカルボン酸の含有量としては、生分解性ポリエステル系樹脂100質量部に対して、アミド基に換算して0.01~2質量部であることが必要であり、より好ましくは0.05~1質量部であり、さらに好ましくは0.1~0.5質量部である。含有量が0.01質量部未満では物性の改善効果が小さく、含有量が2質量部を超えると生分解性が低下したりするため好ましくない。

【0030】本発明の生分解性樹脂組成物は、生分解性ポリエステル系樹脂と層状珪酸塩の分散性をさらに向上させるために相溶化剤を含有してもよい。相溶化剤としては、生分解性ポリエステル系樹脂および層状珪酸塩の双方と親和性があり、沸点が250℃以上、かつ数平均分子量が200~50,000であるポリアルキレンオキシド、脂肪族ポリエステルおよびその重合体、多価アルコールエステル、多価カルボン酸エステル等の化合物が挙げられる。

【0031】上記相溶化剤の含有量は生分解性ポリエステル系樹脂100質量部に対して0.01~5質量部、好ましくは0.02~2質量部である。含有量が0.01質量部未満では相溶効果が少なく、5質量部を超えると生分解性樹脂組成物の耐熱性や機械的特性が著しく低下する。相溶化剤を樹脂組成物に含有させる方法としては、予め層状珪酸塩に直接相溶化剤を含浸処理させる方法、水または有機溶剤存在下で相溶化剤を攪拌下で混合した後に水または有機溶剤を除去する方法、生分解性が

リエステル系樹脂と層状珪酸塩の熔融混練時に添加する方法、生分解性ポリエステル系樹脂の合成時に層状珪酸塩と共に添加する方法等が挙げられるが、予め層状珪酸塩に混合処理しておく方法が好ましく用いられる。

【0032】本発明の生分解性樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、充填材等を添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、フォスファイト等のリン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化合物あるいはこれらの混合物を使用することができる。無機充填材としては、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスパール、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。有機充填材としては、澱粉、セルロース微粒子、木粉、おから、モミ殻、フスマ等の天然に存在するポリマーやこれらの変性品が挙げられる。可塑剤としては、ポリ乳酸を主成分とする生分解性樹脂に相溶し、不揮発性かつ無毒性のものが好ましく、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類、ジオクチルアジペート等のアジピン酸エステル類、トリブチルスイトレート、アセチルトリブチルスイトレート等のクエン酸エステル類、トリクレジルフォスフェート等のリン酸エステル類、エポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油等のエポキシ類、グリセリンエステル類、脂肪族ポリエステルのオリゴマー等が挙げられる。

【0033】なお、本発明の生分解性樹脂組成物に上記の熱安定剤、酸化防止剤、可塑剤、充填材等を混合する方法は特に限定されるものではなく、生分解性ポリエステル系樹脂の製造時、あるいは生分解性ポリエステル系樹脂と層状珪酸塩を熔融混練する際に添加することができる。

【0034】本発明の生分解性樹脂組成物の製造法としては、一般的な押出機、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、ブラベンダー等を用いて、生分解性ポリエステル系樹脂と層状珪酸塩とを熔融混練する方法が挙げられるが、層状珪酸塩の分散をよくする意味で二軸押出機を使用することが好ましい。また生分解性樹脂組成物を製造する第2の方法としては、生分解性ポリエステル系樹脂を形成するモノマーに対して、層状珪酸塩を所定量存在させた状態でモノマーを重合することによって樹脂組成物を得る方法がある。

【0035】本発明において、上記生分解性樹脂組成物

から押出成形、真空及び／または圧空成形、射出成形、ブロー成形、並びに発泡成形のいずれかの方法によって生分解性樹脂成形体を得ることができる。

【0036】通常のTダイや丸ダイを用いた押出成形法およびインフレーション法により、上記生分解性樹脂組成物から生分解性樹脂フィルムまたはシートを製造することができる。成形温度は生分解性樹脂組成物の融点

(T_m) または流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $190 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲である。成形温度が低すぎると成形が不安定になったり、過負荷に陥りやすく、逆に成形温度が高すぎるとポリ乳酸が分解し、得られる未延伸フィルム、シートの強度が低下したり、着色する等の問題が発生するため、好ましくない。得られた未延伸フィルム、シートはその形状で使用することもできるが、ロール延伸法やテンター法等を用いて、1軸延伸、同時2軸延伸、および逐次2軸延伸により、延伸フィルム、シートを製造することができる。延伸温度は($T_g + 10^\circ\text{C}$)以上、($T_g + 30^\circ\text{C}$)以下であることが好ましい。延伸温度が低すぎると延伸時に破断しやすく、延伸温度が高すぎると厚み精度が低下しやすい。さらに、得られた生分解性樹脂フィルム、シートの耐熱性を高める目的で、($T_g + 10^\circ\text{C}$)以上、($T_m - 20^\circ\text{C}$)以下で熱処理することもできる。

【0037】上記方法により得られた生分解性樹脂シートは、真空及び／または圧空成形等の深絞り成形により、食品用容器、ブリストパック容器、及びプレスルーパック容器等の各種形状に加工することができる。深絞り成形温度および熱処理温度は、生分解性樹脂組成物の($T_g + 20^\circ\text{C}$)以上、($T_m - 20^\circ\text{C}$)以下であることが好ましい。深絞り温度が($T_g + 20^\circ\text{C}$)未満では深絞りが困難になったり、得られる容器の耐熱性が不十分となる場合があり、逆に深絞り温度が($T_m - 20^\circ\text{C}$)を超えると偏肉が生じたり、配向がくずれて耐衝撃性が低下する場合がある。

【0038】また本発明の生分解性樹脂組成物から、通常の射出成形法、さらにはガス射出成形、射出プレス成形等により、各種形状の生分解性樹脂成形体を製造することができる。射出成形時のシリンダ温度は、生分解性樹脂組成物の T_m または流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $190 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲である。成形温度が低すぎるとショートが発生したりして成形が不安定になったり、過負荷に陥りやすく、逆に成形温度が高すぎると生分解性ポリエステル系樹脂が分解し、得られる成形体の強度が低下したり、着色する等の問題が発生するため、好ましくない。一方、金型温度は生分解性樹脂組成物の($T_m - 20^\circ\text{C}$)以下にする必要がある。生分解性ポリエステル系樹脂の耐熱性を高める目的で金型内で結晶化を促進する場合は、($T_g + 20^\circ\text{C}$)以上、($T_m - 2$

0℃)以下で所定時間保った後、T_g以下に冷却することが好ましく、逆に後結晶化する場合は、直接T_g以下に冷却した後、再度T_g以上(T_m-20℃)以下で熱処理することが好ましい。

【0039】さらにブロー成形法によっても、本発明の生分解性樹脂組成物から各種形状の容器等の成形体を製造することができる。ブロー成形法としては、原料チップから直接成形を行うダイレクトブロー法や、まず射出成形で予備成形体(有底パリソン)を成形後にブロー成形を行う射出ブロー成形法、さらには延伸ブロー成形等も採用することができる。また予備成形体成形後に連続してブロー成形を行うホットパリソン法、いったん予備成形体を冷却し取り出してから再度加熱してブロー成形を行うコールドパリソン法のいずれの方法も採用できる。ブロー成形温度は(T_g+20℃)以上、(T_m-20℃)以下であることが必要である。ブロー成形温度が(T_g+20℃)未満では成形が困難になったり、得られる容器の耐熱性が不十分となる場合があり、逆にブロー成形温度が(T_m-20℃)を超えると偏肉が生じたり、粘度低下によりブローダウンする等の問題が発生するため、好ましくない。

【0040】本発明の生分解性樹脂組成物を発泡成形することにより生分解性樹脂発泡体を製造することもできる。成形方法としては、樹脂組成物に分解型発泡剤あるいは揮発型発泡剤を添加し、上述の押出成形により連続的に発泡体を製造する方法、あるいは型に樹脂を入れてバッチ式で製造する方法等が挙げられる。ここで分解型発泡剤の例としては、重炭酸ソーダ等の無機発泡剤の他、アゾジカルボンアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)等を挙げることができる。また揮発型発泡剤の例としては、二酸化炭素、窒素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。またこれらを併用することも可能である。これらの発泡剤の添加量は0.1~20質量%、好ましくは0.2~10質量%がよい。発泡倍率は目的に応じて2~50倍、好ましくは3~30倍がよい。

【0041】

【作用】本発明においては、樹脂/層状珪酸塩界面の相互作用ないし接着力が高められたため、特に、生分解性ポリエステル系樹脂と層状珪酸塩もしくはアンモニウム塩に含まれる水酸基が反応性化合物により共有結合的に反応したため、またはアミド基と層状珪酸塩とが強固な水素結合を形成したため、熱変形温度や曲げ弾性率測定の際の変形時における樹脂/層状珪酸塩界面の剥離が抑制され、生分解性樹脂組成物の耐熱性や機械的特性が向上したものと推察される。

【0042】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

い。実施例および比較例の評価に用いた測定法は次のとおりである。

(1) 融点(T_m): 示差走査熱量計を用い、昇温速度10℃/分の条件で測定した。

(2) 熱変形温度: JIS規格K-7207に準拠し、120℃30分熱処理した試料について荷重0.98MPaにおける熱変形温度を測定した。

(3) 曲げ弾性率: ASTM D790に従い、120℃30分熱処理した試料について変形速度1mm/分で荷重をかけ、曲げ弾性率を測定した。

【0043】実施例1

ポリ乳酸(カーギルダウ社製NatureWorks 4030D; D体=1.3%、T_m=169℃、MFR=3.0)(PLA-A)100質量部と、層間がビス(ポリエチレングリコール)ドデシルメチルアンモニウム塩で置換された合成フッ素雲母(コープケミカル製ソマシフMEE)(MEE)4質量部とを混合し、スクリー径30mmφの2軸押出機を用いて200℃で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物をシリンダ温度190℃、金型温度30℃で射出成形し、長さ12.5mm、幅1.25mm、厚み3.2mmの成形体を作成した。得られた成形体について各種物性評価を行い、結果を表1に示した。

【0044】実施例2

MEEの混合量を7質量部とし、実施例1と同様にして樹脂組成物、射出成形体を得、各種物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0045】実施例3

PLA-A100質量部、MEE4質量部、及びグリシジルメタクリレート-スチレン共重合体(日本油脂製ブレナーCP-50S)(BLCPS)0.2質量部を混合し、実施例1と同様にして樹脂組成物、射出成形体を得、各種物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0046】実施例4

PLA-A100質量部、層間がオクタデシルトリメチルアンモニウム塩で置換されたモンモリロナイト(ホーjun製エスペンE)(SBE)4質量部、及びグリシドキシプロピルトリメトキシシラン(TMOSG)0.2質量部を混合し、実施例1と同様にして樹脂組成物、射出成形体を得、各種物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0047】実施例5

PLA-A95質量部、ポリ(ブチレンアジペート-ε-ブチレンテレフタレート)(BASF社製Ecoflex, MFR=6.5)(PBAT)5質量部(生分解性ポリエステル系樹脂全体でMFR=3.2)、及び層間がジヒドロキシエチルオクタデシルメチルアンモニウム塩で置換されたモンモリロナイト(DHE)4質量部を混合し、実施例1と同様にして樹脂組成物、射出成形体を得、各種物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0048】実施例6

PLA-A100質量部、層間がオクタデシルアンモニウム塩置換されたモンモリロナイト（Nanocor社製ナノマーI.30T）（ODA）7質量部、及び2,2'-m-フェニレンビス（2-オキサゾリン）（mPBO）0.5質量部（アミド基に換算して0.2質量部）を混合し、実施例1と同様にして樹脂組成物、射出成形体を得、各種物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0049】比較例1

PLA-A100質量部とタルク（林化成製HWS T）5質量部を混合し、実施例1と同様にして樹脂組成物、射出成形体を得、各種物性評価を行った。結果を表1に

示す。

【0050】比較例2

PLA-A100質量部とMEE0.5質量部を混合し、実施例1と同様にして樹脂組成物、射出成形体を得、各種物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0051】比較例3

ポリ乳酸（カーギルダウ社製NatureWorks 4040D；D体=4.1％、MFR=2.7、Tm=143℃）（PLA-B）100質量部とMEE4質量部を混合し、実施例1と同様にして樹脂組成物、射出成形体を得、各種物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

	組成				物性	
	生分解性 ポリエステル系樹脂 (質量部)	層状 珪酸塩 (質量部)	反応性 化合物 (質量部)	アミド基含有 化合物等 (質量部)	熱変形 温度 (℃)	曲げ 弾性率 (GPa)
実施例1	PLA-A (100)	MEE (4)	—	—	92	6.1
実施例2	PLA-A (100)	MEE (7)	—	—	112	6.0
実施例3	PLA-A (100)	MEE (4)	BLCPS (0.2)	—	102	6.2
実施例4	PLA-A (100)	SBE (4)	TMSOG (0.2)	—	98	5.8
実施例5	PLA-A/PBAT (95/5)	DHE (4)	—	—	97	5.4
実施例6	PLA-A (100)	ODA (7)	—	mPBO (0.5)	112	5.9
比較例1	PLA-A (100)	タルク (5)	—	—	80	5.4
比較例2	PLA-A (100)	MEE (0.5)	—	—	78	4.9
比較例3	PLA-B (100)	MEE (4)	—	—	64	4.3

【0053】表1に示したように、実施例1～5では耐熱性及び機械的特性に優れた樹脂組成物が得られた。一方、比較例1では層状珪酸塩の代わりにタルクを使用したため、比較例2では層状珪酸塩の含有量が少ないため、また比較例3ではD体含有量の多いポリ乳酸を使用したため、得られた樹脂組成物の耐熱性及び機械的特性に劣るものであった。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性及び機械的特性に優れた生分解性樹脂組成物、及び生分解性の各種成形体が提供される。この成形体は食品用や農業用のフィルムやシート、各種容器等に適用することができ、廃棄する際にはコンポスト化可能であるので、ゴミの減量化、肥料としての再利用が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 小上 明信
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
(72)発明者 岡本 正巳
滋賀県大津市堅田1丁目12番52号

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA84 AB26 AD00 AE22
AF52 BB05 BB06 BC07
4J002 AE052 BC042 BG062 CF181
DJ006 FA016 FD066 GA01
GG01
4J200 AA04 BA05 BA14 DA02 DA03
DA17 EA11